

Rec'd PCT/Pt. C 9 MAR 2001

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-111167  
(43)Date of publication of application : 16.05.1988

---

(51)Int.CI. C23C 14/08  
// C08J 7/04  
C08J 7/06

---

(21)Application number : 61-259383 (71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
(22)Date of filing : 30.10.1986 (72)Inventor : AOKI YUICHI  
ENJOJI KATSUHISA  
NAKAI HIDEMI  
HANADA YOSHIYUKI

---

## (54) PRODUCTION OF PLASTIC ARTICLE COATED WITH INORGANIC THIN FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the heat and abrasion resistances of a plastic base material coated with a polysiloxane-base paint compsn. by forming an inorg. thin film on the coated surface of the plastic base material at a prescribed low rate of film formation under irradiation with ion beams.

CONSTITUTION: The surface of a plastic base material is coated with a polysiloxane-base paint compsn. and the compsn. is cured. An inorg. thin film is formed on the coated surface of the plastic base material at such a low rate of film formation as  $\leq 10\text{ \AA/sec}$  under irradiation with ion beams to coat the plastic base material.

---

## LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-111167

⑬ Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)5月16日
C 23 C 14/08 // C 08 J 7/04 7/96		8620-4K M-7446-4F C-7446-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 無機質薄膜で被覆されたプラスチック物品の製法

⑯ 特願 昭61-259383

⑰ 出願 昭61(1986)10月30日

⑱ 発明者 背木 裕一	大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑲ 発明者 円城寺 駿久	大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
⑳ 発明者 中井 日出海	大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉑ 発明者 花田 良幸	大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地	日本板硝子株式会社内
㉒ 出願人 日本板硝子株式会社	大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地	
㉓ 代理人 弁理士 大野 梢市		

## 明細書

## 物品の製法。

## 1. 発明の名称

無機質薄膜で被覆されたプラスチック物品の製法。

## 2. 特許請求の範囲

- (1) プラスチック基材の表面に、イオンビームを照射しながら、すくなくとも初期において低い成膜速度で無機質の膜を被覆させることを特徴とする無機質薄膜で被覆されたプラスチック物品の製法。
- (2) 前記低い成膜速度は多くとも毎秒10センチストロークである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (3) 前記無機質の膜を被覆する前のプラスチック基材は、あらかじめガリレオやサン系塗料類成物により被覆・硬化されているものである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (4) 前記低い成膜速度を、無機質薄膜の全光学的厚みのすくなくとも2μの厚みに成膜される期間保持する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

- (5) 前記低い成膜速度を、無機質薄膜の全光学的厚みの2μ～50μの厚みに成膜される期間、多くとも毎秒10センチストロークに保持し、その後成膜速度を毎秒10センチストロークを越える速さに維持する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (6) 前記無機質の膜は反射防止多層膜である特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (7) 前記イオンビームをプラスチック基材の単位面積/cmあたり1～1000μmのニキスギー密度で照射する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (8) 前記イオンビームは登録、吸収、およびアルゴンより選ばれるすくなくとも1種のイオンを用いるものである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (9) 前記組合物質の膜を被覆させた後、その膜の表面に更に油脂の層を形成する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

## 特開昭63-111167 (2)

(a) 前記油膜の層は0.1～10.0μの平均厚みを有するものである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

(b) 前記無機質の膜を被覆する前のプラスチック基材の表面にあらかじめイオンビームを照射する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

## 3 発明の詳細な説明

## &lt;危険上の利用分野&gt;

本発明は、無機質薄膜を有するプラスチック物品、特に耐燃性と耐熱性の両方に優れた無機質薄膜を有するプラスチック物品に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

プラスチック物品表面に無機質の薄膜を笠げて個々の保護を付与する処理は広く行われており、たとえばプラスチックメガネレンズやCD-RWバトルなどについての処理は最近急速に普及しつつある。これらは反射防止多層膜を有したもののが一般的であるが、今後も例えば無機質耐熱膜を有したプラスチック素材など、新たに市場を拡大するも

## &lt;発明が解決しようとする問題点&gt;

しかし乍ら、このようなハードコートを無機質膜とプラスチック基板の間に設ける方法を用いることにより耐燃性を向上させることはできるけれども、該無機質膜が高密度の硬い膜であるため、製品の使用時または無機質膜の高熱露着時に必然的に生ずる温度上昇時のプラスチック基材と無機質膜との熱膨張係数の違いにより、無機質膜にクラックの発生が起こり易くなるという重大な問題点があった。

## &lt;問題点を解決するための手段&gt;

上記従来の問題点を解決するために、本発明は、該無機質薄膜を、イオンビームを照射しつつ速い速度で形成したものである。すましくはその無機質膜の表面に兎に高分子物質の薄膜を設ける。

すなわち本発明は、アラスチック基材の表面にイオンビームを照射しながら、すくなくとも初期において低い成膜速度で無機質の膜を設置せることを特徴とする無機質薄膜で被覆されたプラス

のも多段出現することが予想される。

これらの無機質膜としては金属の酸化物や塗化物、または金属そのものより成る半導体または多層膜が用いられている。一般にプラスチック物品表面にこの様な無機質膜を設けた場合に生ずる主な問題点としては、溶がつき易いこと、及び温度上昇によるクラックが発生し易いことの二点が挙げられる。

溶がつき易さに就しては、該無機質膜の厚味が一般的に1ミクロンを越えることがないため、この薄膜自身の強度が大きくなても下地のプラスチック基材が軟いことによって耐燃性が劣るという相乗をもたらす事が知られている。軟い基材上に硬質の膜を設けて耐燃性を向上させるためには、該無機質膜の厚味がヨミクロン以上ないと効果がない。そこで、プラスチック基材と無機質薄膜の間にヨミクロン以上の厚味を有するハードコートィングを設けることによって耐燃性を向上させる事が試みられ、耐燃性に関してはほぼ満足できるものが最近では見られる様になった。

## チック物品の製法である。

本発明において、アラスチック基材、好ましくは説述するハードコートを施したプラスチック基材はその表面に真空蒸着によって無機質薄膜が被覆される。この際、蒸着速度はその初期成膜、すなわち乾燥度（光学的厚み）のすぐなくとも最初の2%の部分、より好ましくは10%の部分が形成される時は遅くしておくことが好ましい。具体的には毎秒10オングストローム以下であることが好ましい。この成膜速度は蒸着膜の加熱温度、その他を変化させることにより制御することができる。

もし初期の成膜速度が毎秒10オングストロームを越える大きさである場合には、製品の使用時または成膜膜の昇温による無機質膜と基材との熱膨張係数の差により無機質膜にクラックが発生しやすくなる。その理由は、おそらくは、大きな成膜速度で基材上に付着した無機物質はマイクロレンジ効果により均一化され、基材と無機質膜との境界の全面において両者が密着しているため、前

## 特開昭63-111167 (3)

起熱遮断による応力が境界面に集中しその結果クラックが発生するのではないかと考えられる。本発明におけるように高分子のすくなくとも初期において成膜速度を小さくすると、おそらくは前記マイグレーション効果が生じにくくなっているとの不均一化又は狭い多孔化が生じ、前記の熱遮断による応力は導波内部に分散するため応力集中が緩和され、その結果遮断部導波のクラック発生は防止されると考えられる。

導波の初期段階を過ぎた後の成膜速度は初期のそれと同一に保持してもよいが、生産速度向上させるために通常は、大きな値、例えば毎秒 20 オンダストローム程度で保たれる。一例として、遮断部導波の全光学的厚味の約 30% の厚みに成膜される時間は、多くとも数秒 / 0.05 オンダストロームに保持し、その成膜速度を毎秒 10 オンダストロームを越える値、たとえば毎秒 20 オンダストロームに維持する。

本発明において、上記の真空蒸着による無機遮断の形成と同時にその導波にイオンビームを照射

させる。照射したイオンビームは真空蒸着の源から離発した蒸着無機物質の分子をイオン化させ、これにより遮断に付着する無機物質の充填密度が高められ、その結果無機物質導波と遮断との付着強度が増大する。

イオンビーム照射に使用するイオンの種類は、窒素、酸素、アルゴンなど、通常用いられる元体を使用できるが、最も有効なのはアルゴンである。イオンビーム照射のパワーは遮断及びその上のハードコートが留められない限り高い方が良い。通常は反射防止膜を被覆すべきアラスチック物品の半位表面積 / cmあたり 1 ~ 1000 kJ、好ましくは 10 ~ 500 kJ のエネルギー密度で照射される。エネルギー密度が 1 kJ / cmよりも低いときは、イオンビーム照射による無機物質導波中の蒸着粒子の充填密度の効果が不十分である。逆にエネルギー密度が 1000 kJ / cmよりも高いときは、無機物質導波がエッティング溶液により侵食されやすくなるので好ましくない。

一般に、真空蒸着による無機物質導波工法の

前に、被覆すべきアラスチック基材の表面に吸着されている水分を加熱除去する必要があるが、本発明においては上述のイオンビームの予備的照射によりこの水分除去を兼ねることができる。

すなむち、たとえばイオンビーム源および真空蒸着源を備えた真空チャンバー内に被覆すべきアラスチック基材を設置し、イオンビーム照射および真空蒸着を同時に開始する前に、イオンビーム照射のみを前記エネルギー密度で 0 秒 ~ 20 分間、より好ましくは 20 秒 ~ 10 分間おこなうことが好ましい。

イオンビームの発生源となるイオン銃は現在既に上市されているものでは既往あり、それらはカウフマン型とコールドカソード型と呼ばれるものである。カウフマン型は負電子の電場によって気体原子をイオン化させるものであり、ニードルカソード型は高圧電界を使用して電離せるものであるが、本発明においてはこれら両タイプのどちらを用いても良い。

本発明における無機遮断膜とは、反射防止膜や

熱反射膜のような光学薄膜である。たとえば反射防止膜の場合、通常三層反射防止膜が使用される。これは、反射を防止したい最長域の中心波長を  $\lambda_0$  とすれば、遮断側から厚味が  $\lambda_0/4 - \lambda_0/16 - \lambda_0/4$  という構成で中屈折率層 - 高屈折率層 - 低屈折率層が順次積層されて成るものである。低屈折率層には通常  $\text{SiO}_2$  が使用される。高屈折率層には  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  など、あるいはこれらの混合物、これらにイットリウムやプラセオジミウムを添加したもののが使用される。また、中屈折率層には  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  などが使用されるが、この中屈折率層の場合、屈折率を成る倍位厚さされた範囲に合わせる必要があることから、適当な構造がないために、四層膜を用いて低屈折率層 - 高屈折率層 - 低屈折率層の順にそれぞれ  $\lambda_0/12$  ずつの厚味で複層した三層膜を用いる事が最近多く行われている。また、熱反射膜の場合には、金属膜を高屈折率誘電体膜ではさんだ三層膜が多く用いられる。

本発明により製造される無機遮断膜はいわゆる

## 特開昭63-111167 (4)

多孔構造をもっているかも知れないがそれは原子オーダーの大きさであり、薄膜の透明性が何ら損われることはない。

一般に無機質薄膜は低い成膜速度をもつ真空蒸着により多孔質となつた場合には蒸着はもろくなつてしまい、耐溶薬性が低下する恐れがあるが、本発明においては、無機質薄膜をイオンを照射し乍ら真空蒸着によって形成することによって、耐溶薬性の低下は防止される。

本発明に使用できるプラスチック基板の材料としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ジエチシングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)、ポリカーボネート、ポリステレン、ポリエチレンなど、透明素材として使われる樹脂を挙げることができる。

上記したプラスチック基板表面に無機質薄膜を被覆する前にあらかじめハードコートを施してその表面の耐溶薬性を高めておくことが好ましい。本発明におけるプラスチック用ハードコートとしては、シリコーン系とアクリル系に大別されるい

向上させるために、その表面にある種の高分子物質の層を形成させることが好ましい。

この高分子物質とはすなわち油脂類のことであり、たとえばパラフィン、シリコーンオイル、グリース、フレオンオイルなどが好適に用いられる。該高分子物質の層は前記した無機質薄膜の上に疊けられ、これが最上層となる。この層は柔らかい物質より成るので、この厚味が厚すぎると物質が接触した場合に跡が残る上に、無機質光学薄膜の光学特性にも影響するので、この層の平均膜厚は極力薄いことが望ましく、2μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.5～10μmである。

前記したような油脂類より成る超薄膜を形成するには次のような方法を用いる。すなわち、真空蒸着によって無機質薄膜を形成したプラスチック物質の表面に、流布又は洗浄によって前記したような油脂類を接触させる。この状態では分厚くついたままなので、これを拭き落するか洗浄することによって余分な油脂類を除く。以上の工程を繰ることによって膜厚2μm以下の高分子物質層を形

ずれのものも使用することができる。シリコーン系ハードコートは一般にシリカ微粒子がガリオルメノシロキサンマトリクスに分散した構造のものが多い。多く用いられるハードコートは、エボキシ基を有するシランカップリング剤の部分加水分解化合物にコロイダルシリカを含んだもの、またはそれに脂肪族多官能エボキシン化合物を添加したものを使して焼付けたものである。アクリル系ハードコートは多官能アクリル酸エスチルとそのブレガリマーの混合物を塗布し、紫外線を照射することによって重合させたものが一般的である。場合によってはこれにコロイダルシリカまたはその表面をメタクリロキシ基を含むシランカップリング剤やチタンカップリング剤、長鎖のアルミニウムなどで触媒したコロイダルシリカを添加することもある。上記シリコーン系及びアクリル系ハードコートの両方が本発明物品に使用するに適している。

本発明において、前述の無機物質の薄膜を被覆させたプラスチック樹脂は、その表面の平滑性を

成すことができる。該高分子物質層は蒸着したばかりの、イオンビームによって非常に活性になつてある無機質薄膜の表面に強力に結合しており、余分な高分子物質を除くために洗浄した後においても残っている。

この高分子物質層を最外層に設けることにより、無機質薄膜の表面耐溶薬性がもたらす大きな摩擦係数を低下させることができる。

## &lt;作用&gt;

本発明によれば、プラスチック基板上の無機質薄膜には、使用状態における温度上昇時のプラスチック基板との熱膨張係数の違いが原因で発生する接着は離れることができなかったクラックの発生が抑制できる。また、この無機質薄膜自身はイオン化薄膜で形成するので凝聚力は大きく、従つて高い耐溶薬性が得られ、本発明によれば耐溶薬性と耐熱性というプラスチック基板上の無機質薄膜においては相反する特性を共に向上させることができること

## 特開昭63-111167(5)

## &lt;実験例&gt;

1. ナミリメートル厚でノビ端のポリメタクリル酸メチル(PMMA)の平板(三面レイヤン構造)に、メタルトリメトキシシラン部分加水分解物とコロイダルシリカより成るシリコーン系ハードコート材(トスガード:東芝シリコーン樹脂)を浸漬法で塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ で2時間焼付けてハードコートPMMA板を作製した。

このハードコートPMMA板を真空蒸着装置内の基板ドームに装着し、 $1.0 \times 10^{-6}$  Torrまで減圧しておいてカウフマン型イオン銃(真空器は工業機械KP-80)を用いてアルゴンイオンを $1\text{KV} \times 100\text{mA}$ のパワーで真空蒸着すべきハードコートPMMA板の表面に向けて5分間照射した。エネルギー密度はPMMA復元面積/cmあたり約 $20\mu\text{J}$ であった。次いでイオン銃への導入ガスをアルゴン/酸素=2/1の混合ガスに変え、 $500\text{V} \times 50\text{mA}$ のパワー(エネルギー密度 $10\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )で照射しながら、Yt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>の層で蒸着した。ここでYt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の層は高純度オ

ロールプロパントリアクリシート、ベンタニスリトルサトラクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ヨーエチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル液の部分ブレボリマーにアソビスイソブチロニトリルとベンゾインメチルエーテル及び非活性界面活性剤少量を加えたものをスピンドル法により塗布し、高圧水銀テム用を用いて紫外線を照射して成化させ、ハードコートレンズを作製した。

このハードコートレンズを真空蒸着装置内の基板ドームに装着し、 $3.0 \times 10^{-3}$  Torrまで減圧しておいて、コールドカソード型イオン銃(タントン・ヴァキュウム社製CC-SCFB)を用いてアルゴンイオンをパワーサプライ $800\text{V} \times 800\text{mA}$ 、バイアスパワーサプライ $100\text{V} \times 100\text{mA}$ で10分間照射した。エネルギー密度は約 $200\mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。次いでイオン銃への導入ガスを酸素に変えて $1.0 \times 10^{-4}$  Torrの圧力でイオンを照射しつ

ゲストロームの速度で $nd = 125\text{ nm}$ 、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びSiO<sub>2</sub>の層は低速 $20\text{ nm}/\text{ゲストローム}$ の速度でそれぞれ $nd = 350\text{ nm}$ 及び $nd = 135\text{ nm}$ 蒸着した。

蒸着が完了したら真空室内を常圧に戻して蒸着の完了したPMMA板を取り出し、後面にシリコーングリースを塗ってから拭き取り、リグロインできれいに拭いたあとでトリクレン層2層及びフレオン蒸気層を含んだ7層の洗浄ラインを通して洗浄した。

洗浄の完了したPMMA板表面のすべりは良好であり、PMMA板の表面のシリコングリースの層の平均厚みは約 $2\mu\text{m}$ であった。これにスチールウールを5回の荷重をかけて20回往復させても傷つかなかった。また、これを $90^{\circ}\text{C}$ に設定したエアーホーリンに10分間入れておいても何等変化が見られなかった。そしてこのPMMA板は $350\text{ nm}$ の波長の光に対して墨書き射時の反射率 $1.0\%$ を有していた。

2. 6ナミリメートル径のCB-3タ製メガネレンズ(ハイカルタス①、HOYA製)に、トリメチ

ツ、(エネルギー密度約 $100\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) $\lambda_0 = 300\text{ nm}$ の中心波長で削除し乍ら、5面とも毎秒5ゲストロームの一一定の速度で膜厚 $nd = 10/10/10/10/10/10/10\text{ nm}$ の各層をSiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の層で3層複層し、次いでZrO<sub>2</sub>を $nd = 10/2$ 、SiO<sub>2</sub>を $nd = 10/10/10$ 層層して5層の反射防止膜を形成した。

蒸着が完了したら真空室内を常圧に戻して蒸着の完了したレンズを取り出し、フレオンオイルノブーフレオンソルベント2層-フレオン蒸気層ノブより構成された6層の洗浄ラインを通して洗浄した。

洗浄の完了したレンズ表面のすべりは良好であり、スチールウールに5回かけて20回往復させても傷つかなかった。また、これを $90^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温水槽に10分間入れておいても何等変化が見られなかった。 $300\text{ nm}$ の波長の光に対する反射率は $1.0\%$ であった。

なお、前述のフレオンオイル處理をしなかった5層反射防止膜を形成させたレンズは表面のすべりはそれほど良好ではないが、上述の恒温水槽の

## 特開昭63-111167(6)

アストでも何年経過はみられず、反射率も同一の値を有していた。

また、比較のため、上層の反射防止膜の真空蒸着と同時におこなっていたイオンビームの照射を中心し、その他は本実施例と同じ処理をおこなったところ、耐熱性は本実施例とはほぼ等しいけれども、10分間の恒温水槽のテストでは反射防止膜にタラックが発生した。

3. ダミリメートル厚で10cm角のポリカーボネート板（樹脂プラスチック樹脂）に、ヒドロキシニタルメタクリレートとグリシンジルメタクリレートのコポリマーを主成分として含む樹脂を接着し、乾燥硬化させた後、メタルトリメトキシシラン部分加水分解剤とコロイダルシリカを含むシリコーン系ハードコート材（トスガード；東芝シリコーン㈱製）を塗布し、乾燥硬化させた。

このハードコートポリカーボネート板を真空蒸着装置内の基板ドームに設置し、 $10 \times 10^{-9}$  Torr まで減圧しておいてカカフマン型イオン統（コモンウェルス社製ミラトロン3cm型）を用いて

半はそれぞれ2.0%および8.0%であった。

4. 上記実施例3において、シリコン系ハードコート処理されたポリカーボネート板を、真空蒸着装置内でのイオンビームの直接の照射にかえて、真空蒸着装置内でポリカーボネート板を電気加熱ヒーターにより約150°Cで約10分間加熱し、その他の上記実施例3と同様に処理したところ、実施例3とはほぼ等しい表面すべり性、耐熱性、耐熱性、反射防止性能を示した。

## &lt;発明の効果&gt;

本発明によれば従来不可能であったプラスチック基板／無機薄膜複合体の高耐熱性と高反射防止性の両立が実現できる。これによって、プラスチック基板に多くの無機薄膜を複数枚接合した部材を自動車その他の輸送機器の部品、電子光学装置の部品などとして使用することも可能となる。

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人赤堀士 大野精一

アルゴンイオンをKV×100mAのパワーで5分間照射した。（約20PA/cm<sup>2</sup>）次いでイオン統への導入ガスをフルゴン／硅素一タノノ混合ガスに変え（イオンビームのエネルギー密度約10PA/cm<sup>2</sup>）、TiO<sub>2</sub>を130オングストローム蒸着し、再びガスをフルゴンに変えて鋼を300オングストローム蒸着し、次いで導入ガスを再びフルゴン／硅素一タノノに変えてTiO<sub>2</sub>を250オングストローム蒸着し、最後にSiO<sub>2</sub>を1250オングストローム蒸着した。

蒸着が完了したポリカーボネート板は、シリコーンオイルに没入した後、ノルマルヘキサンで余分なシリコーンオイルをおとし、7倍の洗浄タイマーを経て洗浄した。

洗浄の完了したポリカーボネート板表面のすべりは良好であり、ステールワールにかけで20回往復させても傷つかなかった。また、これを50°Cに設定したエアーオーブンに10分間入れておいても何年経過が見られなかった。300nmおよび1000nmの波長の光に対する垂直入射時の反射